KOSMOS

CZASOPISMO

POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA

(BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DES NATURALISTES „KOPERNIK")

REDAKTOR:

PROF. JULIAN TOKARSKI

ROCZNIK XLII.

ZA ROK

1917

LWÓW.
NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA.
NA SKŁADZIE W KSIĘGARNI GUBRYNOWICZA I SYNA.
I. Związkowa drukarnia we Lwowie, ulica Lindego l. 4.

rał się tak, jak się wybiera turysta na zdobycie trudnej turni. Z lekkim, najniezbędniejszym rynsztunkiem matematycznych środków pomocniczych zdążał najkrótszą drogą ku obranemu celowi; rozważnie ale śmiało przechodził nieraz przez ryzykowną kładkę prowizorycznego rachunku, oględnie omijał, czasem zręcznie przeskoczył przeszkodę dla skrócenia drogi, — byle tylko dojść tam, skąd widać nowe nieznane obszary, szczyty i przełęcze. Wiedział, że ścieżkę, którą sobie toruje na bezdrożu, trzeba będzie kiedyś umocnić, ubezpieczyć, rozszerzyć, zamienić na bity trakt, dostępny mniej odważnym, czy bardziej oględnym wędrowcom, — ale szedł naprzód, trafnym wiedziony instynktem, aż dochodził do celu sam, często pierwszy. W chwili, gdy go przedwcześnie, w pełni sił, oderwała śmierć od warsztatu pracy, był już tem, czem być pragnął, — wybitnym twórczym pionierem nauki.

Przemówienie p. A. Gałeckiego p. t.: Badania M. Smoluchowskiego w dziedzinie układów mikroskopijnych.

Przypada mi w udziale omówienie prac prof. Smoluchowskiego, będących w ściślejszym związku z chemją teoretyczną.

Już to jedno, że Smoluchowski najżywiej, najskuteczniej przyczynił się do renesansu atomistyki, co więcej — do doświadczalnego ugruntowania tej teorji, na której się wspiera współczesna chemja ogólna, już to jedno zapisuje imię Smoluchowskiego trwałemi zgłoskami w dziejach chemji teoretycznej. Smoluchowski, operując koncepcjami teoretycznemi stale stał na gruncie obserwacyj doświadczalnych, szukając w doświadczeniu potwierdzenia swych koncepcyj teoretycznych, albo też znajdując w doświadczeniu źródło do głębokich swych pomysłów teoretycznych. Smoluchowski był uosobieniem ideału fizyka nowoczesnego, łączącego w sobie szczere, prawdziwe poczucie fizyczne z polotem głębokiego teoretyka.

Stosunek Smoluchowskiego do rzeczywistości dostępnej dla doświadczenia miał swoisty urok: ten mistrz przenikliwości zbliżał się do niej nietylko ze szkiełkiem w oku i miarką w ręku, nietylko z całem skupieniem obserwatora, lecz i z żywem a radosnem przejęciem, które płynęło zarówno

z głębokiego zaciekawienia wobec zjawiska, jak i z poczucia pewności zwycięskiego wyniku badania. Ze spokojem i budzącą podziw bystrością docierał odrazu drogą najprostszą a więc najkrótszą do istoty danego zjawiska. Któż z nas, którzy mieli szczęście bliżej zetknąć się ze Smoluchowskim — badaczem, nie przeżywał wzruszeń naprawdę estetycznych, gdy zdarzało się nam być świadkami takich codziennych improwizacyj doświadczalnych, czy to przy okazyi przygotowania pokazów do wykładów, czy też przy sposobności zasięgania rad w naszych bieżących kłopotach, troskach i wątpliwościach naukowych.

A był to dla nas zaiste autorytet niezwykły: dawał świadectwo prawdzie naukowej, a sam usuwał się z tą przemiłą, tak dobrze nam wszystkim znaną skromnością — gdzieś na plan dalszy, tak iż często zatracaliśmy niejako poczucie własności jego pomysłu lub wyjaśnienia: tak przejawiała się w pracy powszedniej zasada bezinteresownego służenia nauce i jego wzniosły entuzyazm!

„.....nauka temu przynosi najpiękniejsze owoce, kto się jej poświęca całą duszą i kto umie przejąć się głęboko jej problemami. Dlatego też radzimy tym, którym okoliczności nie pozwalają oddać się jej całkowicie, żeby nauką zajmowali się choćby krótko, ale intensywnie i bez względów ubocznych, bo krótkowzroczny utylitaryzm okazuje się na tym polu dziwnie bezowocnym“ — oto słowa samego Smoluchowskiego, z któremi zwraca się do czytelników „Poradnika dla samouków“.

Przedmiotem prac atomistyczno-kinetycznych Smoluchowskiego jest szczególnie dziedzina t. zw. układów mikroskopijnych, jak je sam nazwał, które są obecnie terenem dociekań najwybitniejszych fizyków i chemików, teoretyków i eksperymentatorów. Dziedzina ta reprezentuje świat zjawisk takich właśnie, które są najżywszem potwierdzeniem poglądu Smoluchowskiego, że chemia teoretyczna kiedyś się stanie rozdziałem fizyki teoretycznej; wyjaśnienie bowiem zjawisk takich dokonane zostanie wtedy, gdy po bliższem ich poznaniu przesunięte one zostaną z pogranicza chemii i fizyki — do fizyki.

Mam tu na myśli zjawiska zachodzące przedewszystkiem w t. zw. roztworach koloidowych, w których „rozpuszczona" substancya jest w rozpuszczalniku rozprzestrzeniona, rozprószona nie pod postacią cząsteczek (molekuł), lecz w formie cząstek koloidowych (średnica: 1 $\mu\mu$ — 100 $\mu\mu$), które są wprawdzie większe od cząsteczek (0·1 $\mu\mu$ — 1 $\mu\mu$), lecz w zjawiskach kinetycznych pełnią niejako funkcyę tych ostatnich; cząstki te bowiem zawieszone w płynnym ośrodku zachowują się tak, jak gdyby były samodzielnemi cząsteczkami (molekułami) o energii kinetycznej równej energii cząsteczek ośrodka: mianowicie cząstki koloidowe w ośrodku płynnym odbywają trzęsące się ruchy, które w myśl słynnej teoryi Smoluchowskiego (1906) są odzwierciadleniem niejako hipotecznych ruchów molekularnych, a które oddawna już (Robert Brown 1827) znane były pod nazwą ruchów Browna. Niemal w przeddzień ogłoszenia teoryi Smoluchowskiego zostały ruchy Browna starannie zmierzone przez The Svedberga i podany został przezeń wzór empiryczny, wyrażający związek pomiędzy obszernością (amplitudą) a ruchu Brownowskiego cząstki koloidowej, czasem τ i lepkością η ośrodka płynnego:

$$a^2 = \text{const.} \frac{\tau}{\eta}.$$

Wzór ten empiryczny okazał się formalnie identycznym z teoretycznym wzorem Smoluchowskiego na t. zw. średnią wartość przesunięcia cząstki, ożywionej ruchem Browna:

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{H\Theta}{N} \cdot \frac{1}{3\pi r} \cdot \frac{\tau}{\eta},$$

gdzie H oznacza stałą gazową, Θ — temperaturę w skali bezwzględnej, N — liczbę Awogadry, r — promień kulistej cząstki koloidowej.

Teorya Smoluchowskiego według jego słów własnych „daje wyraźne wskazówki, w jakich kierunkach winny być podjęte obszerniejsze i dokładniejsze badania doświadczalne" nad ruchami Browna; doświadczenia takie liczne i różnorodne, podjęte przez wielu badaczy a głównie przez tegoż The Svedberga i jego uczniów oraz J. Perrina okazały, że istotnie „według obecnego stanu naszych wiadomości jesteśmy niewątpliwie upoważnieni do zapatrywania na ruchy Browna

jako na dowód prawdziwości hipotez molekularno-kinetycznych fizyki obecnej“.

Ożywione ruchem Browna cząstki koloidowe ciągle zmieniają swe położenie; skutkiem czego ciągle zmienia się układ cząstek, ich zagęszczenie ulega ciągłym fluktuacyom, zupełnie tak samo, jak to się dzieje w myśl teoryi kinetycznej z cząsteczkami gazowemi. Te fluktuacye oszacować można według średniej wielkości odchylenia δ rzeczywistej liczby cząstek n od normalnej ich liczby ν. Wzór na średnie odchylenie δ podany przez Smoluchowskiego został świetnie potwierdzony doświadczalnie przez The Svedberga i B. Iljina i posłużył do sprawdzenia stosowalności prawa van't Hoffa do roztworów koloidowych. Dla tych właśnie roztworów koloidowych dostatecznie rozcieńczonych, dla których prawo van't Hoffa przyjąć można, Smoluchowski rzuca całkiem nowy pomysł (dotąd niezrealizowany) optycznej metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego koloidów na drodze pomiarów spółczynnika ekstynkcyi i podstawienia jego wartości do odpowiedniego wzoru, wyjętego z teoryi Smoluchowskiego opalescencyi.

Skutkiem ruchów Browna cząstki koloidowe dyfundują przez ośrodek, okazują pewne ciśnienie osmotyczne podlegające w przybliżeniu prawom gazowym (w rozcieńczonych roztworach koloidowych) itd., zachowują się jednym słowem tak, że zaciera się różnica pomiędzy roztworem molekularnym a koloidowym, a nawet (teoretycznie) drobnoziarnistą zawiesiną mechaniczną.

Wyłania się tu zagadnienie trwałości, stałości roztworów koloidowych: według obliczeń Smoluchowskiego już lepkość ośrodka i małość cząstek koloidowych zapobiegać może ich opadaniu. Rzecz się tak względnie prosto przedstawia, gdy nie wchodzi w grę łączenie się cząstek w większe agregaty, które już prędko opadają. Teoryą łączenia się (koagulacyi) cząstek koloidowych zajął się Smoluchowski bliżej dopiero w ostatnich czasach; w genialnie prosty sposób zbudował teoryę kinetyki koagulacyi roztworów koloidowych i nie poprzestał na tem, lecz z właściwą mu przenikliwością porównał kinetykę tej reakcyi cząstek koloidowych z kinetyką chemicznych reakcyj molekularnych.

Już w znakomitej swej monografii „o fluktuacyach termodynamicznych i ruchach Browna“ Smoluchowski, omawiając badania R. Constantina i J. Perrina nad odstępstwami od prawa van't Hoffa względnie stężonych roztworów koloidowych, podkreśla szczególne znaczenie pewnych sił międzycząstkowych, które ujawniają się w swych odchyleniach od wspomnianego prawa, i przewiduje, że „może wyjaśnią one kiedyś właściwy mechanizm zjawisk koagulacyi roztworów koloidowych“.

Istotnie dwa lata później opracowuje Smoluchowski matematyczną teoryę koagulacyi, przyjmując istnienie owych sił międzycząstkowych, odpychających i przeciwstawiając im przeciwdziałanie sił atrakcyjnych, natury prawdopodobnie kapilarnej. Siły międzycząstkowe odpychające zabezpieczają cząstki koloidowe przed łączeniem się ich wzajemnem (przed koagulacyą); siły te znajdują się w pewnym związku z działaniem t. zw. elektrycznej warstwy podwójnej, której teoryę powołali do życia H. Helmholtz i H. Lamb w celu wytłumaczenia zjawisk elektroosmotycznych, odbywających się w pewnych warunkach w rurkach wzgl. kanalikach włoskowatych; Smoluchowski przed 15 laty (1903) teoryę tę uogólnił i zastosował do zjawisk kataforezy (wędrówki w polu elektrycznem) cząstek zawieszonych, przy czem wyjaśnił częściowo związek pomiędzy tem zjawiskiem a elektrolityczną wędrówką jonów. Otóż te elektryczne warstwy podwójne działaniem elektrolitów ulegają częściowemu lub całkowitemu rozbrojeniu, wtedy częściowo lub zupełnie przestają w związku z niemi siły międzycząstkowe przeciwdziałać wpływom sił atrakcyjnych i te ostatnie dopiero wywołują „powolną“ lub „szybką“ koagulacyę cząstek koloidowych.

W celu matematycznego ujęcia działania atrakcyjnego cząstek przyjmuje Smoluchowski, że otoczone są cząstki sferami przyciągania o określonym promieniu R; ożywione ruchem Brownowskim cząstki oddalają się od siebie i zbliżają się aż w pewnym momencie, gdy podwójne warstwy elektryczne działaniem elektrolitu rozbroją się w dostatecznym stopniu i gdy środkowy punkt jednej cząstki znajdzie w sferze działania drugiej, nastąpi połączenie cząstek, ich koagulacya. Na podstawie wzoru na przesunięcie cząstki podczas jej ruchu

Brownowskiego ($\Delta_x^2 = 2 D \tau$, gdzie D oznacza spółczynnik dyfuzyi), i przy założeniu, że cząstki są kuliste i jednakiej wielkości, wyrachował Smoluchowski, jakie jest prawdopodobieństwo, że w pewnej przestrzeni rozprószone cząstki w interwale czasu od t do t+dt zderzą się w ten sposób i ulegną koagulacyi; stąd obliczył szybkość koagulacyi 2, 3.....n cząstek koloidowych i otrzymał wzory tę szybkość w poszczególnym wypadku wyrażające[1]). W razie np. koagulacyi, w której biorą udział dwie koloidowe cząstki, otrzymał wzór mający kształt równania chemicznej reakcyi dwucząsteczkowej (bimolekularnej) Szybkość jednak reakcyi koloidowej — nawet w razie „szybkiej" koagulacyi — jest o wiele (10^6—10^9 razy) mniejsza (jak to stwierdził także doświadczalnie R. Zsigmondy), aniżeli szybkość większości nieodwracalnych chemicznych reakcyj jonowych i określa się wyłącznie przez szybkość dyfuzyi: wpływ temperatury na szybkość koagulacyi sprowadza się do zmiany lepkości η ośrodka, a przez to do zmiany szybkości dyfuzyi D cząstek koloidowych w tym ośrodku płynnym; podwyższenie temperatury o 10^0 zmienia spółczynnik η o jakieś 20% i odpowiednio przyspiesza koagulacyę, podczas gdy takie same podniesienie temperatury powoduje najczęściej aż podwojenie lub prawie potrojenie szybkości reakcyi chemicznej. Konkluduje więc Smoluchowski, że koagulacya jest zjawiskiem dyfuzyjnem.

Rozprawa o „matematycznej teoryi kinetyki koagulacyi roztworów koloidalnych" była ostatnią publikacyą naszego wielkiego Romantyka intellektualnego; jako takiego najlepiej charakteryzują własne słowa Smoluchowskiego, któremi on zamyka „Zakończenie" świetnego swego artykułu o Fizyce w ostatniem wydaniu „Poradnika dla samouków" (t. II.):

„.....Jakżeby się dziwili obecnym prądom w nauce owi (z przed lat 20) pedantycznie trzeźwi i ostrożni, albo raczej bojaźliwi uczeni, gdyby się nagle przebudzili w czasach dzisiejszych. Zwyciężyli w nauce romantycy! Z lekkiem sercem burzymy czcigodne, tradycyą uświęcone dogmaty, jak niezmienność pierwiastków chemicznych, lub niewzruszoność za-

[1]) Wzory te zostały świetnie potwierdzone doświadczalnie przez R. Zsigmondy'ego, A. Westgrena i J. Reitstöttera.

sad mechaniki, jeśli nam wydają się nieodpowiednie. Wszak dzisiaj w teoryach fizycznych upatrujemy nie trwałą treść nauki, lecz raczej narzędzie badania.

Nikogo też nie razi śmiałość nowych teoryj. Pozornie nawet najdziwaczniejsze pomysły przyjmujemy z entuzyazmem, jakby genialne objawienia, jeżeli się okazują pożytecznemi, jako drogowskazy w badaniach nowych, lub jeżeli ułatwiają syntezę znanych działów nauki. Nie znaczy to bynajmniej, by obecnie zwyciężyli bezkrytyczni fantaści. Kto nie wyszkolił się w ścisłem myśleniu matematycznem, kto nie przyzwyczaił się do precyzyi w pracy doświadczalnej lub we wnioskowaniu logicznem, kto nie posiadł gruntownych wiadomości z całego obszaru fizyki, niech się trzyma zdaleka od twórczej pracy naukowej, bo fizyka pozostaje, jak była, pierwowzorem ścisłej nauki przyrodniczej“.

Przemówienie p. W. Goetla p. t.: Ze wspomnień osobistych o Maryanie Smoluchowskim.

Praca naukowa wytwarza często pewną jednostronność. Szczególnie wtedy, gdy zajęcie się nią jest gorące i silne, gdy wypełnia każdą myśl i całą jaźń człowieka, zdarza się, że inne dziedziny życia ludzkiego zaczynają zalegać odłogiem, usuwać się na drugi plan, aż znikną zupełnie i z człowieka nauki wytwarza się typ uczonego, który poza swą specyalnością niczego zgoła nie widzi. Jest to zjawisko do pewnego stopnia zrozumiałe; trzeba całkiem wyjątkowego człowieka na to, żeby opanowywać wiedzę, a nie zapominać o innych dziedzinach ludzkiego ducha, poruszać się swobodnie w obrębie twórczości naukowej, ale umieć też żyć i z życia tego brać to, co jest w niem piękne i wielkie.

Takim człowiekiem był Maryan Smoluchowski, i był nim w mierze niepospolitej, jak niepospolitem było wszystko, co czynił, niemal wszystko, czego dotknął.

Już w stosunku jego do samej nauki ukazywała się pełnia i mistrzowskie opanowanie życia. Nie mojem zadaniem jest tu poruszać szerzej ten temat, ale muszę choć w paru słowach przypomnieć, że nauka była pierwszym motorem jego życia. „Oddawna już właściwie zrzekłem się zajęć społecznych, politycznych i narodowych; od czasu, gdy postanowiłem po